

Japanese Examined Patent Application No. 49-31631/1974

(Tokukousho 49-31631)

(Published on August 23, 1974)

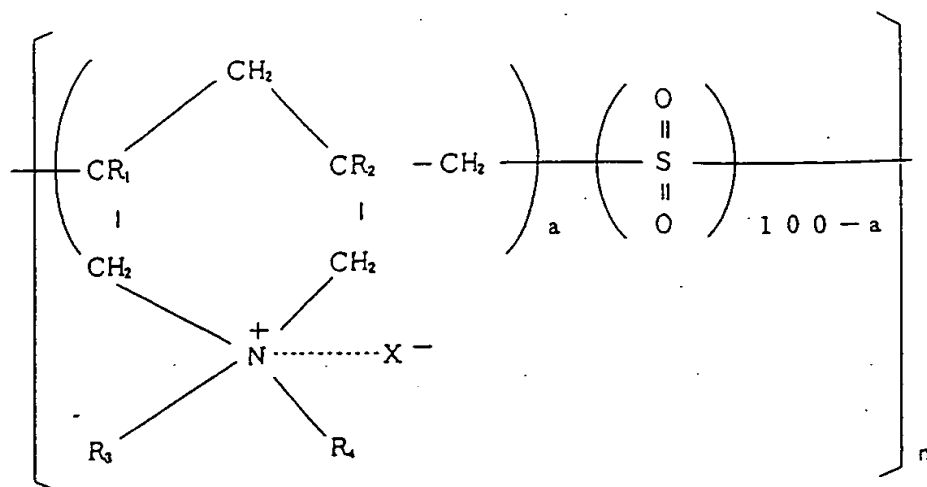
(A) Relevance to Claims

The following is a translation of passages related to claims 14-17 of the present invention.

(B) Translation of Relevant Passages

We have paid attention to the function (functionality), as a cation, of a polymer or copolymer prepared from a diallyl or dimethaallyl amine compound and considered its catalytic function, and found out that a resultant cation, especially a polymer cation, has an appreciable catalytic function in a homogeneous reaction between anions in a solvent having a polarity, to complete the present invention.

The present invention relates to a catalyst for use in a reaction between anions in a solvent having a polarity, the catalyst being composed of a polymer electrolyte represented by the following general formula:



The present invention is applied to a homogeneous reaction between anions in a solvent having a polarity.

Examples of the anion include anions obtained from inorganic acids, such as sulfuric acid, sulfurous acid, thiosulfuric acid, hydrochloric acid, hydrobromic acid, hydroiodic acid, etc.; anions obtained from organic acids and there derivatives, such as formic acid, acetic acid, oxalic acid, benzoic acid, acrylic acid, styrene sulfonic acid, vinyl sulfonic acid, glycine (amino acid), maleic acid, fumaric acid, etc.; and anions and alcohols prepared from alkalines, such as sodium hydroxide and potassium hydroxide; anions such as a thiol; and tetramethylammonium.

After the reaction is completed, the reaction mixture is added to a non-solvent, such as benzene, ether, petrol benzine, toluene, or xylene, so that the polymer or copolymer which is the catalyst will precipitate and can be separated easily. The reaction product is generally separated and refined easily by distillation after separating the catalyst.

B 01 j 11/00
C 08 f 3/44
C 08 f 1/76
C 07 c 141/00
C 07 c 57/18

13(9) G 41
16 B 7
26(3) B 151
26(3) A 274.31
16 B 632
16 A 0

特 許 公 報

昭49-31631

④公告 昭和49年(1974)8月23日

発明の数 1

(全10頁)

1

⑨ アニオンとアニオンとの反応用触媒

①特 願 昭45-117128

②出 願 昭45(1970)12月23日

③発 明 者 伊勢典夫

京都市北区上賀茂中の坂町23

同 上田敏夫

京都府久世郡城陽町寺田北東西
82

同 原田享

郡山市富久山町福原宇塩島1

④出 願 人 日東紡績株式会社

福島市郷野目字東1

⑤代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

図面の簡単な説明

第1図はクロルフォーマル酸ナトリウムとテトラ
メチルアンモニウムヒドロキシドとの反応におけ
る触媒濃度と反応速度定数との関係を、第2図は
クロルフォーマル酸ナトリウムとテトラメチルアン
モニウムヒドロキシドとの反応における反応温度
と反応速度定数との関係を、第3図はクロルマイ
レン酸ソーダとテトラメチルアンモニウムヒドロ
キシドとの反応における触媒濃度と反応速度定数
との関係を、第4図はアクリル酸ナトリウムの重
合反応における重合時間と重合率の関係を示すグ
ラフである。

発明の詳細な説明

本発明はアニオンとアニオンとの反応用触媒に
関するものである。さらに詳しくは、本発明は極
性溶媒を溶剤とするアニオンとアニオンとの反応
用触媒に関するものである。

高分子物質はその特徴である物理的、機械的安
定性を利用して各種の成形品、繊維、塗料などに
供せられてきたが、最近その安定な母体をそのま
ま利用しながら、そこになんらかの官能基を導入
することによつて特殊な反応性、物性を付与しよ

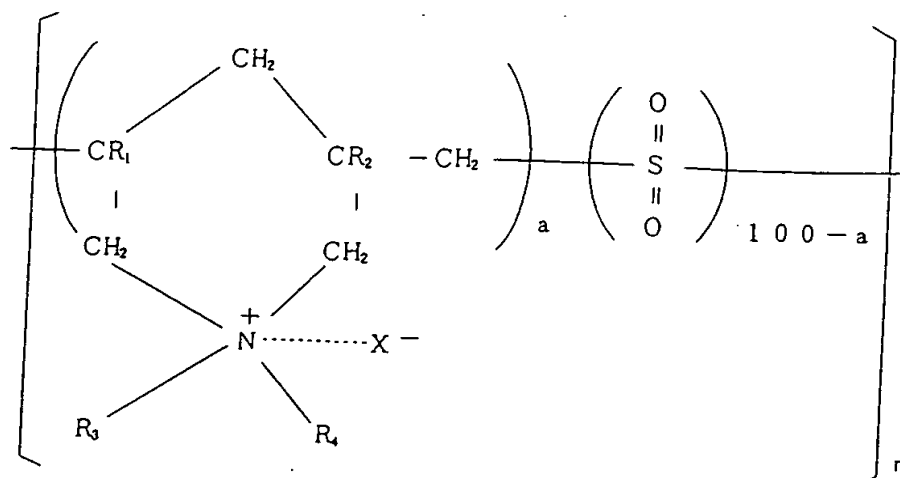
うとする官能性高分子という新しい分野が生れて
きた。このような高性能高分子の機能を利用する
一つの分野にこのような高分子物質を有機合成の
試剤として用いる領域があり、その著名なもの
一つに高分子触媒がある。ベンジジン転移などに
用いられるポリスチレンのスルホン酸誘導体はそ
の著名な例で、これは硫酸よりはるかに大きな反
応促進効果があるといわれている。このポリスチ
レン誘導体の例は機能的に酸、塩基触媒に属する
が、このほかに樹脂に金属イオンを交換吸着させ
た金属イオン触媒、半導体を持つ高分子物質を用
いる半導体触媒あるいは光増感触媒など各種高分
子触媒が研究されている。

本発明は後記するジアリル (diallyl) またはジ
メタアリル (dimethaallyl) アミン系化合物より
得られる重合体あるいは共重合体のカチオンとし
ての機能 (官能性) に着目し、その触媒作用につ
いて検討したもので、その結果係るカチオンが、
特にそれが高分子カチオンであることによつて、
極性溶媒を溶剤とするアニオンとアニオンとの均
一系反応に対し顕著な触媒作用を及ぼすことを見
いだしたものである。

アニオンとアニオンとの反応には後記するよう
に多数のものがあるが、これらの反応は有機合成
工業において非常にしばしば利用されているもの
である。そしてその反応生成物にはそれ自体工業
薬品としてあるいはそれらを作るための中間体と
して、あるいは濃、医薬品などを作るための中間
体として重要な化合物も多々含まれている。本発
明はこのような反応に対しジアリル (またはジメ
タアリル) アミン系化合物より得られる重合体ま
たは共重合体が顕著な触媒作用を示すことを見い
だしたもので、このような反応を利用する有機合
成工業の発展に大きな寄与をなすものである。以
下本発明を具体的に説明する。

本発明は下記一般式で表わされる高分子電解質
よりなる、極性溶媒を溶剤とするアニオンとアニ

オンとの反応用触媒に関する。



上記一般式において R_1, R_2 は水素またはメチル基である。 R_1, R_2 は同種でも異種でもよい。 R_3, R_4 は水素、メチル、エチル、 β -シアノエチル、 β -ヒドロキシエチル、 β -カルボキシエチル、 n -プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ラウリルなどの直鎖状または分枝鎖状の置換、または、非置換アルキル基、フェニル基または p -ニトロフェニル基などの核置換フェニル基、ベンジル基または p -ニトロベンジル基などの核置換ベンジル基である。 R_3, R_4 は同質でも異種でもよい。 X は Cl, Br, I などのハロゲンである。 a は3-メチレン-ピペリジニウムハライド単位の割合を示し、50~100モル%の範囲の値を取りうる。したがって $a=100$ モル%のときはホモポリマーを意味し、 $50 \leq a < 100$ モル%のときは二酸化イオウとの共重合体を意味する。 n は重合度を意味するが本発明では重合体または共重合体の $N/10NaCl$ 水溶液(30℃)の粘度より求められる固有粘度で与えられている。

前記一般式で示めされる重合体または共重合体は一般に白色粉末状の固体で若干の吸湿性がある。またこれらは水、アルコール類、ジメチルスルホオキシド、ジメチルスルホン、ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒に可溶である。

前記一般式で示めされる高分子物質のうちホモポリマーは、一般にジアリルアミン又はジメタアリルアミンの塩または第4級アンモニウム塩、たとえば、ジアリルアミン、ジメタアリルアミン

(以下アリルに対応するメタアリル化合物名は省略する)、 N -メチルジアリルアミン、 N -エチルジアリルアミン、 N -(β -シアノエチル)-ジアリルアミン、 N -イソプロピルジアリルアミン、 N -オクチルジアリルアミン、 N -ラウリルジアリルアミン、 N, N -ジアリルベンジルアミン、 N, N -ジアリル- p -ニトロベンジルアミン、 N -フェニルジアリルアミンなどのジアリル(またはジメタアリル)アミンまたはその誘導体の塩酸塩、臭化水素酸塩またはヨウ化水素酸塩あるいはジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムブロマイド、ジメチルジアリルアンモニウムアイオダイド(以下クロライドに対応するブロマイド名およびアイオダイド名は省略する)、ジメチルジメタアリルアンモニウムクロライド(以下アリルに対応するメタアリル化合物名は省略する)、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド、メチルエチルジアリルアンモニウムクロライド、メチルプロピルジアリルアンモニウムクロライド、ジプロピルジアリルアンモニウムクロライド、ジアミルジアリルアンモニウムクロライド、ジオクチルジアリルアンモニウムクロライド、ジデシルジアリルアンモニウムクロライド、メチルフェニルジアリルアンモニウムクロライド、メチルベンジルジアリルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩型化合物を、水、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミドなどの溶媒中で、ラジカル触媒たとえば過硫酸アンモン、 $tert$ -ブチルヒドロパーオキシド、ベ

ンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等を触媒とし、空气中または窒素下で静置またはかきまぜながら重合することによつて製造される。

以上のようにして製造されるジアリル（またはジメタアリル）アミンの塩または第4級アンモニウム塩のホモポリマーに対し、二酸化硫黄の共重合体は前記例示の各種ジアリル（またはジメタアリル）アミンの塩または第4級アンモニウム塩と二酸化イオウを、ホモポリマーの場合と同様に重合することによつて容易に製造される。二酸化イオウとの共重合の場合、二酸化イオウはジアリル（またはジメタアリル）アミンの塩または第4級アンモニウム塩と1対1モル比の割合で共重合するから、共重合体における二酸化イオウの割合は最大で50モル%である。またこの共重合体はジアリル（またはジメタアリル）アミンの塩または第4級アンモニウム塩と二酸化イオウとの交互共重合体である。したがつてこの共重合体において二酸化イオウが50モル%より少ない場合は、共重合体中にホモポリマーの構造の部分が含まれる※

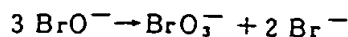
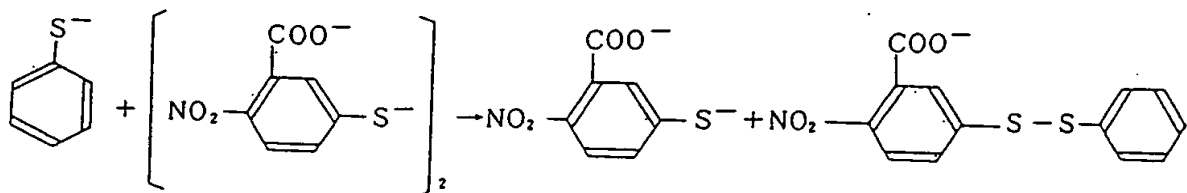
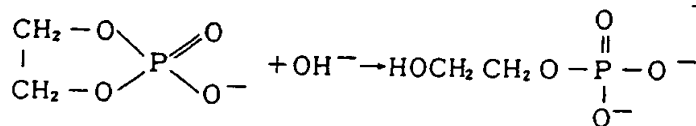
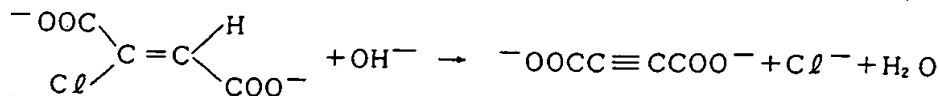
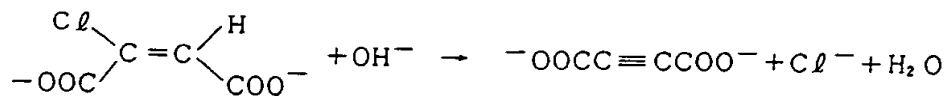
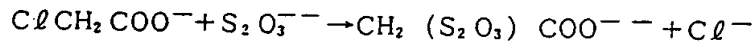
※ことになる。

以上のような重合体または共重合体の製造方法の詳細は本出願人の出願に係る特公昭45-343号、同45-1457号に示されている。

本発明はアニオンとアニオンとの極性溶媒中における均一系反応に適用される。

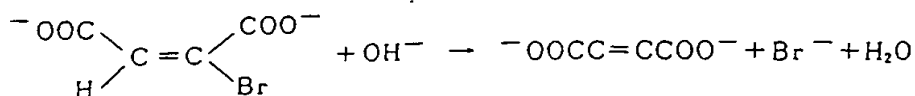
アニオンとしては硫酸、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸などの無機酸よりのアニオン、ギ酸、酢酸、シユウ酸、安息香酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、グリシン（アミノ酸）マレイン酸、フマル酸などの有機酸またはその誘導体よりのアニオン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリよりのアニオンあるいはアルコール類、チオール類よりのアニオン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなど各種アニオンをあげることができる。

上記のようなアニオンの関与するアニオン-アニオン間の反応のうち主なものをあげると次のとおりである。

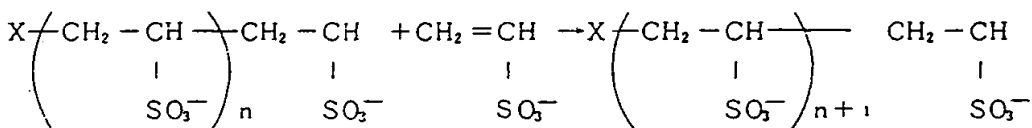
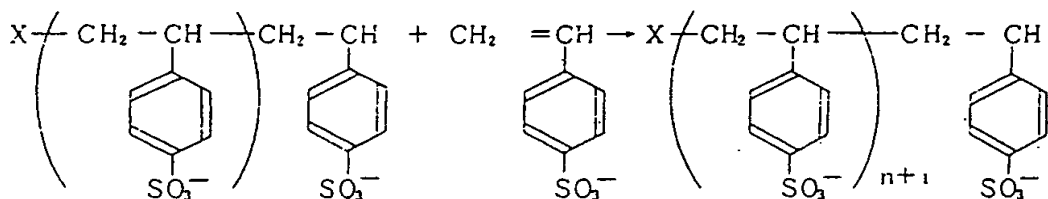
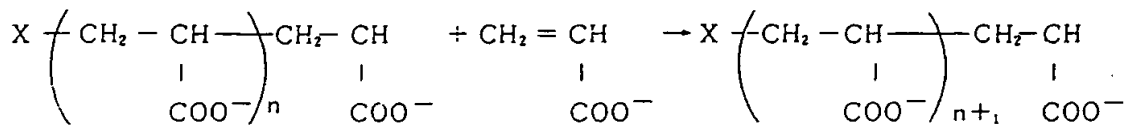


7

8



さらに本発明はアニオン性単量体、たとえばア 5 ※ルホン酸ナトリウムなどの重合反応にも適用しう
クリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、る。上記例示のアニオン性単量体の重合反応は次
スチレンスルホン酸ナトリウムあるいはビニルス※ 式で表わされる。



(ただしXは開始剤残分である。)

本発明において上記反応例のようなアニオン—
アニオン間の反応はすべて極性溶媒、たとえば水、25
アルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスル
ホオキサイド、ジメチルホルムアミドなどを溶媒
として均一系反応として行なわれる。この場合、
これらの混合溶媒を用いることもできる。

本発明の触媒は上記反応系に溶解する。反応は 30
常温または加温下で行なわれる。

このようなアニオンとアニオンとの極性溶媒中
での均一系反応に対し、本発明の高分子電解質は
顕著な触媒作用を奏し、その反応速度を著しく高
めるが、この場合反応速度は一般に高分子電解質 35
の濃度が高くなるほど、また反応温度が高くなる
ほど大きくなる。触媒が二酸化イオウとの共重合
体である場合、共重合体中の二酸化イオウ単位は
触媒作用に実質的な寄与はしていないと思われる。

反応終了後、反応混合物を非溶媒、たとえばベ
ンゼン、エーテル、石油ベンジン、トルエン、キ
シレンなどに加えれば触媒である重合体、または
共重合体は沈殿してくるので、これを容易に分離
しうる。反応生成物は触媒の分離後一般に蒸留に
よつて容易に分離精製しうる。

本発明の高分子電解質（重合体または共重合体）
のかかる触媒作用の機構は明確ではないが、反応
するアニオンが触媒カチオンの周辺に引きつけら
れて触媒付近でのアニオンの濃度が高められ、そ
のため反応が促進されるものと定性的に考えられ
ている。

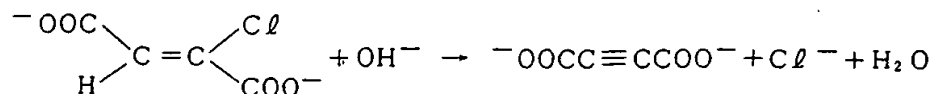
次に本発明を実施例に従つて説明するが、本発
明はこれらの実施例に限定されるものでないこと
はもちろんである。なお以下の実施例においては
触媒として次の重合体または非重合体が使用され
ている。

重合体または共重合体 (触媒)の符号	重 合 条 件							備 考
	単 量 体		溶 媒	重合触媒 (触媒濃度Wt%)	温 度 (°C)	固有粘 度 (η)		
	種 類	濃 度 (Wt%)						
P-DAA-HCl	ジアリルアミン硫酸塩	3.5	DMSO	過硫酸アンモン (2.0)	50	0.40	(η) は重合体または共重合体の N/10NaCl水溶 液の30°Cで測定し た粘度より求めた。	
P-DMDAAmCl	ジメチルジアリルアンモン ニウムクロライド	6.3	水	tert-ブチルハイドロパー オキシド (1.0)	35	0.28		
P-DEDAAmCl	ジエチルジアリルアンモン ニウムクロライド	6.0	水	tert-ブチルハイドロパー オキシド (1.5)	40	0.32		
P-DHDAAmCl	ジヘキシルジアリルアン モンニウムクロライド	7.0	水	tert-ブチルハイドロパー オキシド (2.0)	45	0.18		
P-DEDAAmCl-SO ₂	ジエチルジアリルアンモン ニウムクロライド二酸化 硫黄	2.0	アセトン	tert-ブチルハイドロパー オキシド (0.5)	30	0.38	この共重合体はジア リル化合物と二酸化 イオウとの等モル共 重合体である。	
P-DMDAAmCl-SO ₂	ジメチルジアリルアンモン ニウムクロライドと二酸化 硫黄	3.0	メタノール	過硫酸アンモン (2.0)	30	1.42		
P-MBzDAAmCl	メチルベンジルジアリル アンモンニウムクロライド	5.0	水	過硫酸アンモン (2.5)	50	0.25		

実施例 1

クロルフマル酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下TMAmOHと略記）およびP-DMDAAmClを溶解した水溶液を調製し、TMAmOHの濃度を 3.77×10^{-3} 規定Nと一定とし、クロルフマル酸ナトリウムおよび*

* P-DMDAAmClの濃度を変えて70℃で反応を行なつた。比較のためにP-DMDAAmClのかわりにテトラメチルアンモニウムクロライド（以下TMAmClと略記）を触媒として同様に反応を行なつた。反応は次式で表わされる。反応終了後反応量は生成した



Cl⁻イオン量を硝酸銀にて滴定（Mohr法）して求め、これより算出した。結果を第1図に示す。図中の数字はクロルフマル酸ナトリウムの初濃度である。なおP-DMDAAmClの濃度は単量体単位の濃度として計算し、規定濃度Nで表示した。また反応速度定数Rは次式の二次反応速度式から算出した。

$$K = \frac{1}{t} \frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

（式中 a 及び b はそれぞれクロルマイレン酸ナトリウムおよびTMAmOHの初濃度、x は反応時間 t における反応量である。）

第1図によれば、本発明の高分子電解質（カチオン）であるP-DMDAAmClは上記クロルフマル酸ナトリウムとTMAmOHの反応に対しきわめて大きな反応加速効果を有し、その加速効果は触媒のP-DMDAAmClの濃度が高くなるとともに大きくなる。

P-DMDAAmClに対し、これと類似構造の低分子電解質であるTMAmClは反応加速効果全く有しない。

また上記P-DMDAAmClを触媒とする反応において、その反応速度はクロルフマル酸ナトリウムの初濃度を小さいほうが大きい。

実施例 2

クロルフマル酸ナトリウム、TMAmOHおよびP-DMDAAmClを水に溶解して濃度がそれぞれ*

* 2.15×10^{-3} モル/ℓ、 1.83×10^{-3} Nおよび 4.09×10^{-3} Nの混合水溶液を調製し、これを70℃で150分間反応させた。このとき反応量は実施例1と同様に測定した結果28.9%であつた。このとき反応速度定数は実施例1と同様にして算出した結果 13.8×10^{-2} ℓ・mole⁻¹・min⁻¹であつた。

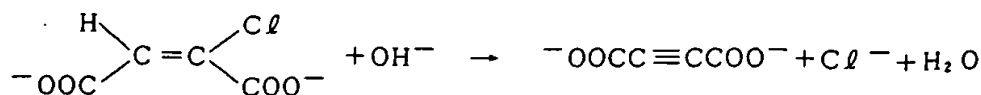
実施例 3

20 クロルフマル酸ナトリウム 4.30×10^{-3} モル/ℓ、TMAmOH 3.77×10^{-3} NおよびP-DMDAAmClの混合水溶液を調製し、P-DMDAAmClの濃度および反応温度を変えて反応を行なつた。比較のためP-DMDAAmClを含まないものについても同様に反応を行なつた。反応量および反応速度定数は実施例1と同様に測定、算出した。反応温度およびP-DMDAAmClの濃度と反応速度定数の関係を第2図に示す。図中の数字はP-DMDAAmClの濃度である。

30 第2図によれば、反応速度定数は反応温度が高くなるとともに急激に大きくなる。

実施例 4

クロルマイレン酸ナトリウム、TMAmOHおよびP-DMDAAmClの混合水溶液を調製し、TMAmOHの濃度で 8.25×10^{-3} Nと一定となし、クロルマイレン酸ナトリウムおよびP-DMDAAmClの濃度を変えて80℃で反応を行なつた。反応は次式で表わされる。

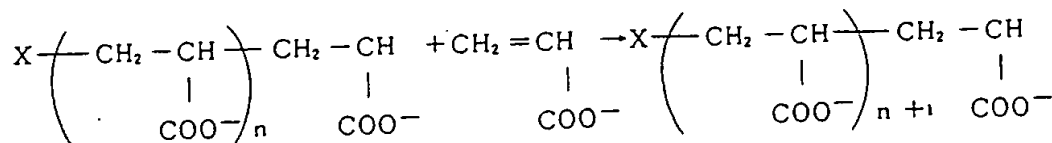


反応量および反応速度定数は実施例1と同様に測定・算出した。

結果を第3図に示す。図中の数字はクロルマイレン酸ナトリウムの初濃度(モル/ℓである)。第3図によれば、P-DMDAAmCℓは上記クロルマイレン酸ナトリウムとTMAmOHの反応に対しきわめて大きな反応加速効果を有し、その加速効果はP-DMDAAmCℓの濃度が高くなるとともに大きくなる。またその反応速度定数はクロルマイレン酸ナトリウムの初濃度が小さいほうが大きい※10

※実施例 5

アクリル酸ナトリウム0.15モル/ℓ、過硫酸カリウム 2×10^{-3} モル/ℓ、亜硫酸水素ナトリウム 2×10^{-3} モル/ℓおよびP-DMDAAmCℓの混合水溶液を調製し、25℃でP-DMDAAmCℓの濃度を変えてアクリル酸ナトリウムを重合させた。上記反応成分に於いて過硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムは重合開始剤である。反応は次式で表わされる。



(上記式においてXは開始剤残分である)

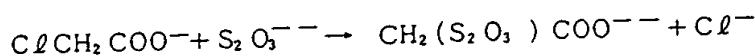
所定時間反応後、反応溶液中の残留アクリル酸濃度を分光光度計(Hitachi EPS-3 T)を用いて250 mμにおける吸光度を測定することにより求め、これより重合率を算出した。結果を第4図に示す。なお比較のためP-DMDAAmCℓを含まない場合についても第4図に併記した。また図中の数字はP-DMDAAmCℓの濃度である。

第4図によれば、P-DMDAAmCℓは著しい重合加速効果を示し、短い時間で高重合率を得る

☆とができる。またこの場合も他の反応と同様にその反加速効果はP-DMDAAmCℓの濃度が高くなるとともに大きくなる。

実施例 6

クロル酢酸ナトリウム0.01モル/ℓ、チオ硫酸ナトリウム0.01モル/ℓおよび触媒(P-DMDAAmCℓ-SO₂, P-DEDAAmCℓ-SO₂)の混合水溶液を調製し、20℃で触媒濃度を変えて反応を行なった。反応は次式で表わされる。



反応量はチオ硫酸イオンの濃度をヨード滴定で求め、その減少量から次式を用いて二次反応の速度定数Kを求めた。

$$K = \frac{x}{t \cdot a(a-x)}$$

※

結果を第1表に示す。なお比較のために触媒を含まない場合の反応速度定数も該第1表に示した。

第 1 表

触 媒	触媒濃度 (N)	K (ℓ · mole ⁻¹ · min ⁻¹)
な し	—	7.03×10^{-5}
P-DMDAAmCℓ-SO ₂	0.05	3.27×10^{-5}
〃	0.10	6.75×10^{-5}
〃	0.15	1.26×10^{-5}
P-DEDAAmCℓ-SO ₂	0.05	3.72×10^{-5}
〃	0.10	7.31×10^{-5}
〃	0.15	1.52×10^{-5}

第1表によれば本発明のP-DMDAAmCℓ-SO₂ ※実施例 7

およびP-DEDAAmCℓ-SO₂ はきわめて大きな反応加速効果を示し、その加速効果は触媒濃度が高くなるとともに大きくなる。また

P-DMDAAmCℓ-SO₂ とP-DEDAAmCℓ-SO₂ を比較すると、P-DEDAAmCℓ-SO₂ のほうがP-DMDAAmCℓ-SO₂ より加速効果が大きい。※

クロルフマル酸ナトリウム 4.30×10^{-3} モル/ℓ およびTMAmOH 3.77×10^{-3} Nを溶解した混合水溶液を調製し、これをP-MBzDAAmCℓ およびP-DHDAAmCℓ を触媒として70°Cで反応を行なつた。反応量および反応速度定数は実施例1と同様に測定算出した。結果を第2表に示す。

第 2 表

触 媒	触媒濃度 (N)	K (ℓ · mole ⁻¹ · min ⁻¹)
な し	—	3.42×10^{-2}
P-MBzDAAmCℓ	8.1×10^{-3}	20.3×10^{-2}
P-DHDAAmCℓ	〃	25.2×10^{-2}

実施例 8

ブロムマイレン酸ナトリウム 4.30×10^{-3} モル/ℓ およびTMAmOH 3.77×10^{-3} Nを溶解したエタノール54.2重量%の水溶液を調製し、★

★これにP-DMDAAmCℓ、P-DEDAAmCℓ およびP-MBzDAAmCℓ を触媒として加え、70°Cで反応させた。反応は次式で表わされる。



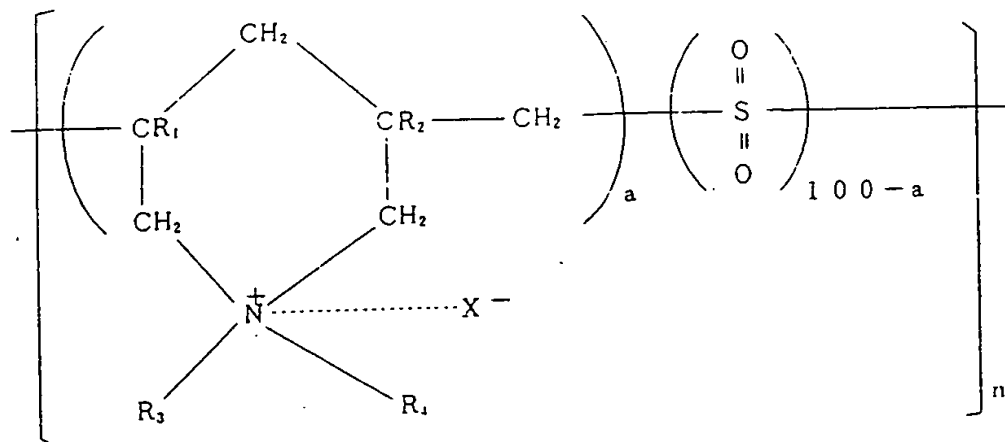
反応量および反応速度定数を実施例1と同様に測定算出した。結果を第3表に示す。

第 3 表

触 媒	触媒濃度 (N)	K (ℓ · mole ⁻¹ · min ⁻¹)
な し	—	7.38×10^{-2}
P-DMDAAmCℓ	11.5×10^{-3}	63.5×10^{-2}
P-DEDAAmCℓ	〃	64.1×10^{-2}
P-MBzDAAmCℓ	〃	72.1×10^{-2}

⑤特許請求の範囲

1 一般式

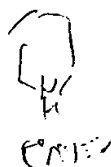


(式中、 R_1, R_2 は水素またはメチル基を表わし、 R_3, R_4 は水素、直鎖状または分枝鎖状の置換または非置換アルキル基、フェニル基、核置換フェニル基、ベンジル基または核置換ベンジル基を表わし、 X はハロゲンを表わす。また a は3-メチ

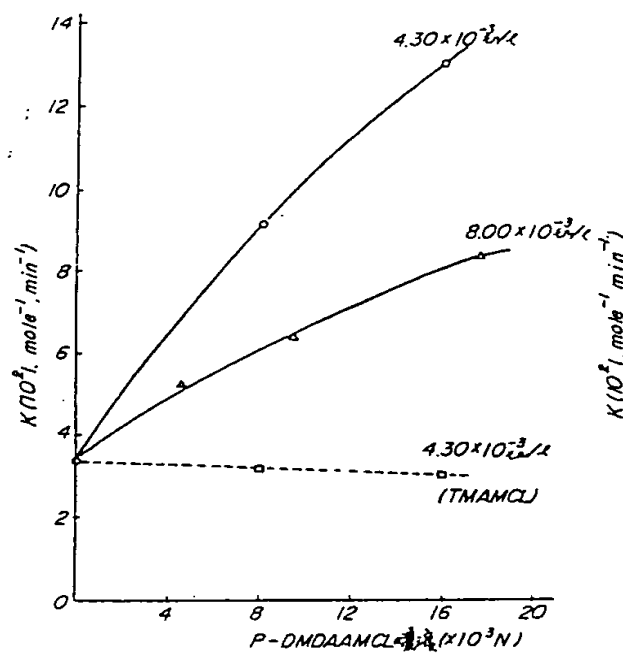
レン-ピペリジニウムハライド単位の割合を示し、50~100モル%の範囲の値を取りうる。 n は重合度を意味する。)

で表わされる高分子電解質より成る、極性溶媒を20 溶剤とするアニオンとアニオンとの反応用触媒。

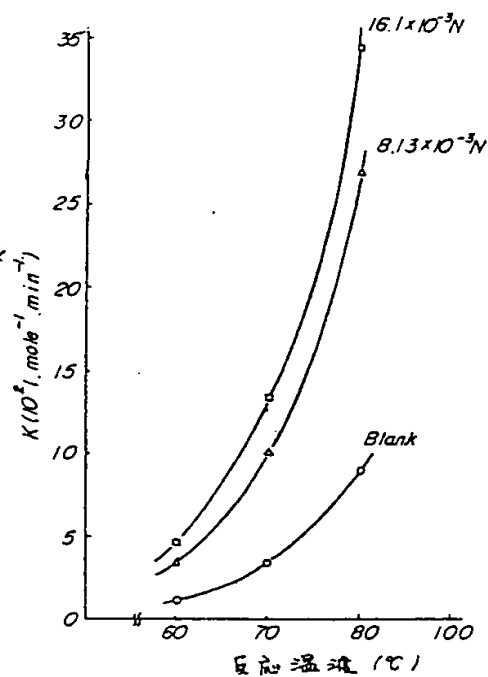
アニオン



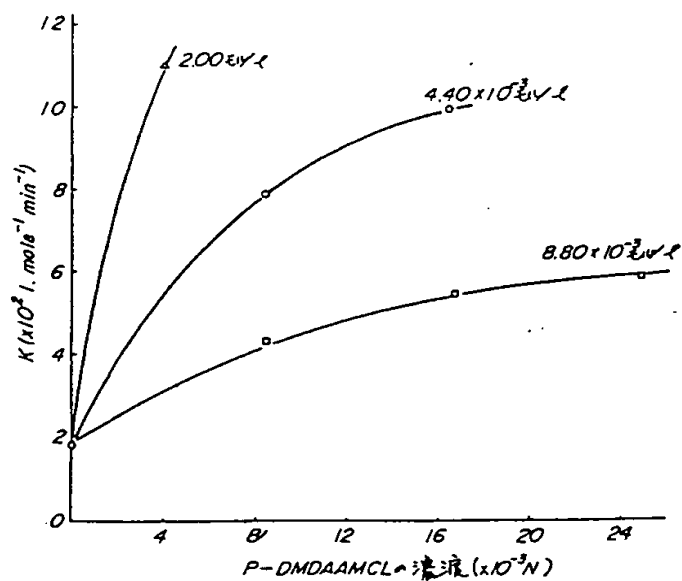
第1図



第2図



第3図



第4図

